

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-175733

(P2002-175733A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002.6.21)

(51) IntCl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト* (参考)

H 0 1 B 13/00

5 0 3

H 0 1 B 13/00

5 0 3 B 4 G 0 5 9

C 0 3 C 17/25

C 0 3 C 17/25

A 4 J 0 3 8

C 0 9 D 1/00

C 0 9 D 1/00

5 G 3 0 1

5/24

5/24

5 G 3 2 3

H 0 1 B 1/20

H 0 1 B 1/20

A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願2000-370788(P2000-370788)

(22) 出願日

平成12年12月5日(2000.12.5)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成12年7月28日～27日 社団法人日本セラミックス協会主催の「日本セラミックス協会 第16回関東支部研究発表会 Ceramic Research Conference of Kanto Branch 第17回基礎科学部会関東地区懇談会」において文書をもって発表

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 澤田 豊

神奈川県厚木市森の里3-12-2-501

(72) 発明者 太田 涼子

東京都八王子市片倉町911-4

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

最終頁に続く

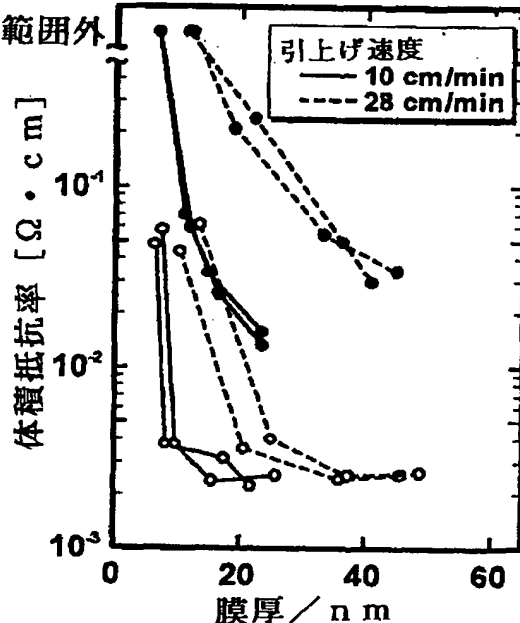
(54) 【発明の名称】 ITO透明導電膜形成用塗布液および透明導電膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 塩化インジウムを原料として用いて、体積抵抗率の非常に小さいITO透明導電膜を基体に形成する手段の開発。

【構成】 塩化インジウムと塩化第1錫または塩化第2錫を水、アルコール、または水-アルコール混合液のいずれかに溶解させた塗布液に界面活性剤を添加したことを特徴とするディップコーティング法によるITO透明導電膜形成用塗布液。界面活性剤は非イオン系界面活性剤が好ましく、特にポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル系が好ましい。この塗布液を用い、ディップコーティング法で基板に塗布した後焼成することによって1回のディップコーティングで厚さ15nm以下のITO膜を基板に形成する。この方法を2回以上繰り返して多層膜を形成することによって体積抵抗率が $10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ オーダーの非常に小さなITO透明導電膜を形成することができる。

測定範囲外



【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリメチル、トリエチル、テトラメチル、テトラエチルのいずれかの基をもつ有機In及び／又は有機Snとが低沸点低分子量有機溶媒に混合される透明導電膜形成用インク前駆体。

【請求項2】 トリメチル、トリエチル、テトラメチル、テトラエチルのいずれかの基をもつ有機In及び／又は有機Snとが炭化水素系有機溶剤に混合される透明導電膜形成用インク前駆体。

【請求項3】 請求項1記載のITO透明導電膜形成用インクを用いて基板に回路を印刷し、この回路基板に紫外線照射して炭化水素系有機溶剤、有機In、有機Snを解離させると同時に紫外線下大気中でIn、Snを酸化させてITO透明導電膜を形成することを特徴とするITO透明導電膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、LCD、ELディスプレイ素子、エレクトロクロミック素子等の透明電極等に用いるITO透明導電膜を形成するのに用いるインク前駆体及びITO透明導電膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来よりITO薄膜を形成するには、CVD法（プラズマCVD法、光CVD法）やPVD法（蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング）等がある。

【0003】 スパッタリング法を例にとって説明すると、材料として In_2O_3 、 SnO_2 、焼結ターゲットを用い、到達真空度 $5.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 、雰囲気純Ar $5.0 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 、RF0.5kw程度、基板温度400℃で成膜を行い、膜生成速度 1000 Å/min で抵抗率 $4.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}^2$ のITO膜を得ることができる。

【0004】 こうして成膜したITO膜で回路を形成するには、感光性レジストを用いてのフォトリソグラフィ工程（回路パターニング）、ITOエッチング工程、レジスト剥離工程が必要となる。

【0005】 ところで、上記のようにITO膜の形成をパッチ式のスパッタリング装置で行なった場合、チャンパー容量の制限により基板の大きさ、枚数が制限される。またスパッター時、ITO膜の抵抗率を低下させる為に基板温度を上げる必要があり、またそれを上げなくとも電極での発熱により基板に対しダメージを与えることになる。従って、耐熱性の無い基板に対してはスパッターできず、基板の種類が限定せしめられる。さらに1パッチ当りのITO膜の形成に要する時間は60分程度であり、その後の回路形成に要する時間は60分以上であるので、効率が悪い。

【0006】 以上ITO膜の形成をスパッタリング法の場合について述べたが、蒸着法、イオンプレーティング法についても同様の問題点があり、プラズマCVD法、

光CVD法については成膜処理時間が非常に長くなるという問題点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明は、基板の大きさ、種類に制限されず、低温で成膜でき、また成膜処理時間を短縮でき、さらには回路形成に要する時間も短縮できて効率良くITO透明導電膜を形成することのできるインク前駆体及びITO透明導電膜形成方法を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するための本発明の透明導電膜形成用インク前駆体は、トリメチル、トリエチル、テトラメチル、テトラエチルのいずれかの有機In及び／又は有機Snとが低沸点低分子量の有機溶媒、とくに炭化水素系有機溶剤、たとえば、DMF、トルエン、ジブチルエーテル、ジフライム、メチルエチルケトン、メチルジクロヘキサノン、セロソルブアセテートなどに混合されるものである。

【0009】 また上記課題を解決するための本発明のITO透明導電膜形成方法は、上記構成のインク前駆体から形成されたインクを用いて基板に回路を印刷し、この回路基板に紫外線を低温（300℃以下、好ましくは100℃以下の温度）で照射して炭化水素系有機溶剤、有機In、有機Snを解離させると同時に紫外線下大気中でIn、Snを酸化させてITO透明導電膜を形成することを特徴とするものである。

【0010】

【作用】 上記のように本発明の透明導電膜形成用インク前駆体は、トリメチル、トリエチル、テトラメチル、テトラエチルのいずれかの基をもつ有機In及び／又は有機Snのアルキル化合物を素材としているので、非常に危険であるが有機溶媒によく溶解して取扱いが安全となる。そこで、紫外線で分解しやすい高沸点低分子量の有機溶媒を選択し、或る特定の波長より短い範囲にて解離され、またこれらの有機Inや有機Snの素材と混合している、特に炭化水素系有機溶剤も或る特定の波長より短い範囲にてただちに解離されるので、印刷技術により回路形成するのに極めて有効である。緻密な回路膜を形成しない場合には上記インク前駆体をそのままインクに使用することも可能である。

【0011】 また、本発明のITO透明導電膜形成方法は、上記インク前駆体から形成されたインクを用いて基板に回路を印刷するので、大型基板でも回路を印刷でき、またこの回路基板に紫外線を照射して炭化水素系有機溶剤、たとえば、DMF、トルエン、ジブチルエーテル、ジフライム、メチルエチルケトン、メチルジクロヘキサノン、セロソルブアセテートなど、有機In、有機Snを解離させると同時に紫外線下大気中でIn及びSnを酸化させてITO透明導電膜を形成するので、常温処理となり基板は耐熱性のものに限定されることはな

い。しかも従来のCVD法やPVD法に比べ成膜処理時間、回路形成時間が短縮され、効率良くITO透明導電膜が得られる。なお、SnとInの酸化物の割合は5：95近辺が透明度が最も高く、低抵抗が得られ好ましい。

【0012】

【実施例】本発明の透明導電膜形成用インク前駆体及びITO透明導電膜形成方法の一実施例を説明する。先ず、透明導電膜形成用インク前駆体について説明する。トリメチルIn（結晶）をトルエンに50wt%溶解した溶解液（インク前駆体A液）100gと、テトラメチルSn（液体）をトルエンに50wt%溶解した溶解液（インク前駆体B液）10gとを混合し、このA液とB液との混合液を100gの炭化水素系有機溶剤に混合し、この混合液をエバポレーターにてトルエンの分留を行い、重量100gとなった時点で分留を完了させ、炭化水素系有機溶剤にトリメチルIn及びテトラメチルSnが溶解したものをインク前駆体C液とした。必要に応じてこのC液を更に別の有機溶媒で分留したり、（このC液に粘度調整剤、増結剤等を添加してインクとすることもでき、）またC液そのままでもインクとすることができる。

【0013】次にこのように合成したインク（C液）を用いるITO透明導電膜形成方法について説明する。一辺40mmの方形のPETフィルムを基板としてこの上に、回路が形成された版を用いて上記インクを2mm厚に印刷した。次にこの回路を印刷した基板に対し、水銀ランプ（200～400nm）にて紫外線照射を室温にて3分間行い、炭化水素系有機溶剤の解離を開始し、引き続き紫外線照射により発生したオゾン雰囲気中で重水素ランプ（115nm）にて紫外線照射を5分間行い、炭化水素系有機溶剤、トリメチルIn、テトラメチルSnを解離させると同時にオゾンによりIn、Snを酸化させて In_2O_3 、 SnO_2 を形成し、ITO透明導電膜を得た。

【0014】こうして得たITO透明導電膜をガスクロマトフィで分析した処、メチル基が検出され、紫外線照射によりトリメチルIn、テトラメチルSnが分解されたことが確認できた。

【0015】上記のITO透明導電膜形成方法では、インクを合成するのに30分かかったが、その後の印刷、膜形成に要する時間は室温で20分程度であったので、従来のCVD法やPVD法によるITO透明導電膜の形成時

間に比べれば半分以下であり、必要量のインクを合成してしまえば処理時間は1回当たり20分程度で良いので、極めて高い効率でITO透明導電膜が得られることになる。

【0016】尚、透明導電膜形成用インク前駆体は、上記実施例の手順で合成する方法に限定されるものではなく、次のような手順で合成する方法もある。炭化水素系有機溶剤100gに、トリメチルIn（結晶）をトルエンに50wt%溶解した溶解液100gを混合し、この混合液をエバポレーターにてトルエンの分留を行い、重量100gとなった時点で分留を完了させ、この混合液100gにテトラメチルSn（液体）をトルエンに50wt%溶解させた溶解液10gを混合し、この混合液をエバポレーターにてトルエンの分留を行い、重量100gとなった時点で分留を完了させ、炭化水素系有機溶剤にトリメチルIn、テトラメチルSnが溶解したものをインク前駆体とした。

【0017】また上記実施例のインクは、素材の有機InがトリメチルInでもあるが、トリエチルIn、テトラメチルIn、テトラエチルInでも良いものであり、有機SnはテトラメチルSnに代えてテトラエチルSn、トリメチルSn、トリエチルSnでも良いものである。

【0018】

【発明の効果】以上の説明で判るように本発明の透明導電膜形成用インク前駆体は、有機In及び／又は有機Snのアルキル化合物を素材とし、またこれらの素材を炭化水素系有機溶剤と混合したものであるから紫外線照射により解離でき、従って印刷技術により回路形成するのに極めて有効である。

【0019】また本発明のITO透明導電膜形成方法は、上記インクを用いて印刷法により基板に回路を形成するので、基板の大きさには限定されることはなく、またこの回路基板に紫外線照射して炭化水素系有機溶剤、有機In、有機Snを解離させると同時に紫外線下大気中でIn、Snを酸化させてITO透明導電膜を形成するので、常温処理となり、基板は耐熱性のものに限定されることがない。しかも従来のCVD法やPVD法に比べ全工程に要する時間が著しく短縮され、ITO透明導電膜を極めて高い効率で得ることができる。

キルベタイン型、アルキルアミドベタイン型、アミノオキサイド型等が挙げられる。上記の界面活性剤は1種または2種以上の組み合わせで使用する。

【0024】界面活性剤の添加量は0.1~10g/Lで、好ましくは0.2~5g/Lである。0.1重量%未満では基板への濡れ性が向上しないため均一な膜が出来ず、溶質のSn含有量が少ない場合に導電性が発現しない。一方、10g/L以上使用しても効果の向上は期待できない。非イオン界面活性剤の場合は、導電性の膜が得られる添加濃度範囲が広く、それ以外の界面活性剤ではその領域が狭いか、溶質のSn含有量が少ない場合に導電性の膜が得られない。

【0025】このようにして得られたITO透明導電膜形成用塗布液を用いて通常の方法で基板にディップコーティングする。基板に塗布し、乾燥した後、焼成して透明導電膜を形成する。焼成は、はじめに空気中で焼成して酸化物膜を形成し、次に酸素分圧の低い雰囲気、すなわち真空中、不活性ガス（純窒素中、純アルゴン中）、あるいは不活性ガスに還元性ガス（水素、一酸化炭素等）を混合したガス中で焼成して酸化物膜をわずかに還元して導電性を向上させることが望ましい。焼成温度としては塗布液が分解する温度以上で、且つ、基板の変形温度以下であればよく、400~700℃が好ましい。

【0026】本発明のITO透明導電膜の形成方法において、1回のディップコーティングで得られるITO膜厚は約15nm以下とすることが好ましく、そうすることにより基板に塗布された塩化インジウムの大部分が酸化物形成に使われ、塩化インジウムの蒸発による膜質低下がない。

【0027】ディップコーティング時の引き上げ速度が速いと厚い膜が得られる。1回のディップコーティングで得られる膜厚を約15nm以下とするには、引き上げ速度を30cm/min以下とするとよい。

【0028】重ね塗り、すなわち塗布と焼成を複数回反復する工程によって膜厚が増加すると、体積抵抗率が低下、すなわち膜質が向上する。例えば、本発明の塗布液を用いて塗布と空気中焼成を10回反復し、その後に水素を含む窒素ガス中で加熱処理をすると、体積抵抗率 $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の透明導電膜を得ることができる。これは、上記の特開昭55-51737号公報の実施例2に記載された多層膜の体積抵抗率に比べて約2桁も小さい抵抗率である。

【0029】

【実施例】以下に、さらに具体的な実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

（実施例1）金属成分の合計が約0.1mol/L、金属成分中のスズ濃度が5at%となるように塩化インジ

ウム($\text{InCl}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 、高純度化学研究所、純度99.99%)、無機スズ化合物として塩化第一錫($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、高純度化学研究所、純度99.9%)をエタノール50mLに溶解し5時間攪拌した。上記の塗布液にペポールBS-184（東邦化学工業（株）製 ポリアルキレングリコール系）を約2.5g/L%添加し、さらに混合、溶解させ、透明導電膜形成用塗布液を調製した。

【0030】コーニング#7059ガラス基板を洗浄剤（フルウチ化学（株）セミコクリーン56）中で10分間超音波洗浄し、イオン交換水で数回洗浄した。その後沸騰アセトン中で10分間保持して引き上げ自然乾燥した。上記の塗布液に洗浄したガラス基板を浸し、引き上げ速度30cm/minで引き上げた。その後箱形炉（大気中）で600℃、30分焼成し、更に管状炉（窒素中）で600℃まで10℃/minの速度で加熱し、そのまま1時間保持した。

【0031】（実施例2）無機スズ化合物として塩化第一錫（金属成分中のスズ濃度5at%）、界面活性剤としてソルボンT-80（東邦化学工業（株）製ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル系）を3.6g/L用いた。他は実施例1と同様とした。

【0032】（実施例3）界面活性剤としてペグノールT-8（東邦化学工業（株）製ポリアルキレングリコールアルキルエーテル系）を6.2g/L用いた。他は実施例1と同様とした。

【0033】（実施例4）界面活性剤としてフォスファノールRD-720（東邦化学工業（株）製ポリアルキレングリコールアルキルエーテルリン酸エステル塩系）を1.9g/L用いた。他は実施例1と同様とした。

【0034】（実施例5）ディップコーティングを4回繰り返した。他は実施例1と同様とした。

【0035】（実施例6）ディップコーティングを10回繰り返した。他は実施例1と同様とした。

【0036】（実施例7）ディップコーティングを30回繰り返した。他は実施例1と同様とした。

【0037】（比較例1）界面活性剤を使用しなかった。他は実施例1と同様とした。

【0038】表1に、実施例1~7、比較例1の結果を示す。膜の評価は、蛍光X線、抵抗（四探針法）、分光透過率によって実施した。界面活性剤を添加していない比較例1の場合、濡れ性が悪くガラス基板に均一な塗布ができなかった。界面活性剤を添加しない比較例では塗布溶液の複数回塗布はできなかったが、界面活性剤を添加した実施例5、6、7では多層膜を得ることができた。

【0039】

【表1】

	濡れ性	膜厚 (nm)	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	透過率 (%) 可視域平均
実施例1	良好	13	6.0×10^{-3}	86
実施例2	良好	12	8.8×10^{-3}	87
実施例3	良好	14	7.5×10^{-3}	86
実施例4	良好	12	7.2×10^{-3}	88
実施例5	良好	42	1.0×10^{-3}	87
実施例6	良好	130	5.8×10^{-4}	85
実施例7	良好	370	2.4×10^{-4}	83
比較例1	良好	—	測定不能	

【0040】実施例1～4において、可視光透過率は420～820nmの平均が約90%であり、ガラス基板と同程度であった。これは、膜厚が薄く(約15nm以下)吸収が少ないためと思われる。界面活性剤を少量(約0.7g/L以上)添加すると濡れ性が向上した。最も低い体積抵抗率を示したのはベパールBS-184を約2.54g/L添加した塗布液を用いた実施例1の場合で、窒素中焼成処理後の体積抵抗率は $6.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0041】(実施例8) 実施例1の塗布液の界面活性剤の代わりにKソフト(主成分:アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム)を1.1g/L添加した。上記の塗布液に洗浄したガラス基板を浸し、引き上げ速度10cm/minおよび28cm/minで引き上げた。その後、箱型炉(大気中)で約600℃、30分間焼成した。この塗布と焼成を4回繰り返した後に、管状炉(窒素中)で600℃まで10℃/minの速度で加熱し、そのまま1時間保持した。

【0042】(実施例9) 実施例8の界面活性剤の代わりにソルボンT-80(東邦化学工業(株)製ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル系)を3.6g/L添加した。他は実施例8と同様とした。

【0043】図1に、実施例8(破線)および実施例9(実線)の膜厚の塗布回数依存性を示す。膜厚はおおむね塗布回数に比例し、またディップコーティング時の引き上げ速度が速いと厚い膜が得られた。

【0044】図2に、実施例8(黒丸)および実施例9(白丸)の体積抵抗率の膜厚依存性を示す。塗布回数が増すにつれて、体積抵抗率は低下した。特に1層目と2層目との差が顕著であり、これは1層目では覆いきれていなかった基板を2層目で完全に被覆したため、より均

一な膜となって大幅な導電性向上が見られたのだと思われる。

【0045】多層膜にすることによって体積抵抗率が減少した理由としては、膜厚が増えるにつれて結晶性が向上することも考えられる。実施例8の場合、1層目では導電性の膜が得られていない。実施例9の場合には、1層(膜厚6～15nm)で $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 台の膜が得られ、多層化により空气中焼成のみでも $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度のさらに低抵抗率の膜が得られた。

【0046】最も低い抵抗値を示したのは実施例9において4層膜とした場合で、窒素中熱処理後の体積抵抗率は $6.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (膜厚51.8nm、可視光透過率平均82.3%)であった。この値はディップコーティング膜としては世界的にトップレベルの値である。図3に、実施例9で得られた膜の可視光透過率(420～820nmの平均値)の膜厚依存性を示す。膜厚が増えるにつれて、可視光透過率平均は減少した。

【0047】

【発明の効果】本発明の透明導電膜形成用塗布液を用いることにより、表示素子や発熱抵抗体等の透明電極あるいは赤外線遮蔽膜等の製造に好適な導電性と可視領域における光透過性に優れたITO透明導電膜を容易にかつ比較的安価にディップコーティング法で得ることが出来る。

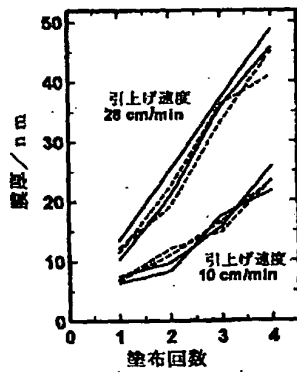
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例8および実施例9における膜厚の塗布回数依存性を示すグラフである。

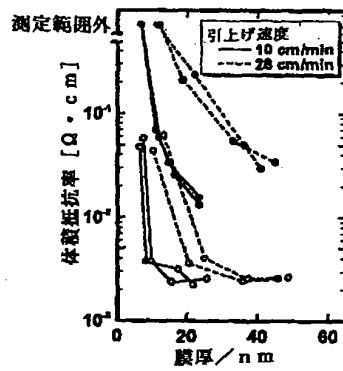
【図2】図2は、実施例8および実施例9における体積抵抗率の膜厚依存性を示すグラフである。

【図3】図3は、実施例9における可視光透過率の膜厚依存性を示すグラフである。

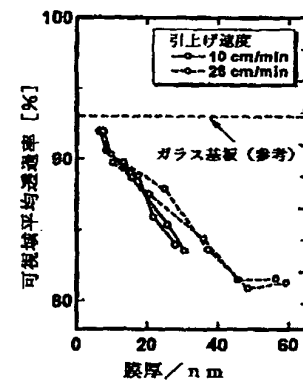
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G059 AA01 AA08 AC12 EA02 EA03
EB05
4J038 AA011 HA121 JA27 KA09
NA20
5G301 DA22 DA32 DA42 DD02
5G323 BA03 BB01 BC01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-175733

(43)Date of publication of application : 21.06.2002

(51)Int.Cl. H01B 13/00

C03C 17/25

C09D 1/00

C09D 5/24

H01B 1/20

(21)Application number : 2000-370788 (71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP

(22)Date of filing : 05.12.2000

(72)Inventor : SAWADA YUTAKA

OTA RYOKO

(54) COATING LIQUID FOR FORMING ITO TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND METHOD FOR FORMING TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a means of forming an ITO transparent conductive film with extremely small volume-resistivity on a base body using indium chloride as a raw material.

SOLUTION: This coating liquid for forming the ITO transparent conductive film by a dip coating method is characterized by that a surfactant is added to the coating liquid with indium chloride, stannous chloride or stannic chloride dissolved in one of water, alcohol, or a water-alcohol mixture. It is favorable that the surfactant is a nonionic surfactant, and particularly favorable that, it is polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester based. An ITO film with a thickness of ≤ 15 nm is formed on a substrate in one dip coating by using the coating liquid and baking it after applying it on the substrate by the dip coating method. By repeating this more than once and forming a multi-layer film, the ITO transparent conductive film with extremely small volume resistivity of 10^{-4} Ω .cm order can be formed

[Claim(s)]

[Claim 1] Application liquid for ITO transparent electric conduction film formation by the DIP coating method characterized by adding a surfactant in the application liquid made to dissolve the indium 111 chloride, the 1st tin of chlorination, or the 2nd tin of chlorination in either water, alcohol or water-alcoholic mixed liquor.

[Claim 2] Application liquid for ITO transparent electric conduction film formation according to claim 1 characterized by a surfactant being a non-ion system surfactant.

[Claim 3] Application liquid for ITO transparent electric conduction film formation according to claim 2 characterized by a surfactant being a polyoxyethylene-sorbitan-fatty-acid-ester system.

[Claim 4] The formation method of the ITO transparent electric conduction film characterized by forming an ITO film with a thickness of 15nm or less in a substrate by one DIP coating by calcinating using application liquid according to claim 1 to 3 after applying to a substrate by the DIP coating method.

[Claim 5] The formation method of the ITO transparent electric conduction film characterized by repeating a method according to claim 4 twice or more, and forming a multilayer.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the formation method of the transparent electric conduction film using the application liquid for DIP coating and this application liquid suitable for forming an ITO transparent electric conduction film on substrates, such as glass and ceramics.

[0002]

[Description of the Prior Art] In infrared cover films, such as an exoergic resistor for antifog [of windowpanes, such as an electrode of display devices, such as a liquid crystal display element and an electroluminescence display device, an automobile, an aircraft, and a building,], and anti-icing, and sunlight, the transparent conductivity material which has high permeability to the light is used.

[0003] As such a transparent conductivity material, the antimony-oxide-tin-oxide system (ATO), the indium oxide-tin-oxide system (ITO), etc. are known, and these metallic oxides can form a coat easily on substrates, such as glass and ceramics, and let them be transparent electric conduction films. As the formation method of a transparent electric conduction film, there are a vacuum deposition method, the sputtering method, CVD, the applying method (the DIP coating method, a spray method, the spin coating method), etc., and it is chosen according to the film physical properties made into the target substrate and the purpose.

[0004] As application liquid for producing an ITO transparent electric conduction film by the DIP coating method, many things which dissolved metaled organic acid chloride in the organic solvent are used. Moreover, generally, although the method of using what

dissolved tin chloride in 5mol% intensity in addition water, or the methanol for the indium 111 chloride as a method of forming the film of indium oxide by the applying method using an inorganic metal salt is also well-known, when the indium 111 chloride is used, the fault in which the formed film becomes cloudy is known. In order to prevent this nebula, the method (JP,51-75991,A) of adding a hydrofluoric acid in a spray solution and forming an indium fluoride system film and the method (JP,55-51737,A, JP,63-9018,A) using a nitric-acid indium as mineral salt are devised.

[0005] By the method of given [above-mentioned] in JP,63-9018,A, the other organotin compound is used as a tin raw material added in order to raise membranous conductivity as "not desirable [become / tin chloride evaporates, or chlorine remains into a film, and / membranous conductivity / bad and], when halogenation tin, for example, a stannic chloride, is used and it considers as a transparent electric conduction film."

[0006] moreover, the method of adding organic amino silane ester in the mineral salt **** solution of an indium is learned -- **** (JP,6-96687,A) -- since it becomes the transparent membrane to which the silicon contained in the amino silane ester of a raw material finally remains in large quantities as a silicon dioxide by this method, and the particle of indium oxide distributes and exists in this -- a volume resistivity -- the minimum -- 2×10^4 It is very as large as $\Omega \cdot \text{cm}$.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The applying methods, such as the DIP coating method or the spin coating method, give the quality high transparent electric conduction film of smooth nature, and are learned as a method of responding to large area-ization. When forming an indium oxide film by these methods, although it is good, since pyrolysis temperature is high, as the raw material for formation, the outstanding conductivity is not acquired at the point which cannot evaporate easily in the case of a nitric-acid indium although the nitric-acid indium is mainly used. Although it is indicated by the method of using as a raw material the nitric-acid indium indicated by above-mentioned JP,55-51737,A that the thickness of one application applies a 40nm film several times at the lowest, and makes resistance small, a volume resistivity is as large as about 4.5×10 to $2 \Omega \cdot \text{cm}$.

[0008] In order to produce a good transparent electric conduction film, it is desirable for an oxide formation reaction to advance at low temperature, and the indium 111 chloride is desirable at this point. Since it is easy to evaporate, the indium 111 chloride has been used as a raw material of a spray method. By this method, by spraying solution, an alcoholic solution, etc. which contain the indium 111 chloride to the heated glass substrate, the indium 111 chloride evaporates, it reacts with the oxygen or the steam which exists in the circumference, and an indium oxide film generates on a glass-substrate front face.

[0009] However, even if it applies the solution which contains the indium 111 chloride in

the glass substrate which is not heated and heats it after that, an electric conduction property is not usually acquired. Moreover, when the indium 111 chloride was used as the main raw material, by the usual method, the indium oxide film became cloudy, and production of a good thin film was difficult. Furthermore, in the case of the solution containing a nitric-acid indium, although there is no such problem in wettability with a substrate, the water containing the indium 111 chloride, an alcoholic solution, or a water-alcoholic mixed solution has the fault from which the electric conduction property that it is remarkable, and is bad and wettability with a glass substrate is good is not acquired.

[0010] From such circumstances, the indium 111 chloride did not attract attention as a raw material for applying methods (the DIP coating method, the spin coating method, etc.). this invention aims at a volume resistivity forming a very as small more desirable ITO transparent electric conduction [as / below / the order of 10^{-4} ohm·cm] film in a base by the DIP coating method below the order of 10^{-3} ohm·cm in itself [oxide generation reaction], using the indium 111 chloride which advances at low temperature comparatively as a raw material.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The application film formed with the application liquid which dissolved the chlorination indium in water, an alcoholic solution, or water-alcoholic mixed liquor as a result of inquiring wholeheartedly that this invention persons should solve the above-mentioned technical problem Although indium oxide was thermodynamically stable when it heated in the atmosphere in which oxygen or a steam exists, it turns out that oxidation reaction is limited on the surface of a film when a film is thick, and a precise oxide film is not formed since a chlorination indium unreacted inside a film remains and this evaporates. And as for the membranous cause of nebula, the particle from which a film constitutes a film further with it being porosity checked causing light scattering to the wavelength of light, and eye an of-the-same-grade hatchet.

[0012] Then, as a means to solve this, add a surfactant in application liquid and concordance with a substrate is improved. By using most chlorination indiums for oxide formation, when the film obtained by one DIP coating is made very thin and this thin film is calcinated It found out that the conductive film with which the membranous fall by evaporation of an unreacted chlorination indium is not accepted was obtained, and this invention was completed.

[0013] That is, this invention is the application liquid for ITO transparent electric conduction film formation by the DIP coating method characterized by adding a surfactant in the application liquid made to dissolve a chlorination indium, the 1st tin of chlorination, or the 2nd tin of chlorination in either water, alcohol or water-alcoholic mixed liquor. As a surfactant, a non-ion system surfactant is desirable and especially a polyoxyethylene-sorbitan-fatty-acid-ester system is a surfactant desirable when making

the volume resistivity of a multilayer small.

[0014] Moreover, this invention is the formation method of the ITO transparent electric conduction film characterized by forming an ITO film with a thickness of 15nm or less in a substrate by one DIP coating by calcinating using the above-mentioned application liquid, after applying to a substrate by the DIP coating method.

[0015] Moreover, this invention is the formation method of the ITO transparent electric conduction film characterized by repeating the above-mentioned method twice or more, and forming a multilayer.

[0016] According to the method of this invention, a good electric conduction property can be acquired by improving the wettability of the application liquid to a substrate, and preventing evaporation of a chlorination indium. Survival of a chlorination indium is not accepted into the multilayer thick in comparison obtained by the method of this invention.

[0017]

[Embodiments of the Invention] Below, the formation method of the application liquid for ITO transparent electric conduction film formation of this invention and this transparent electric conduction film is explained in detail. Although inorganic indium compounds, such as a chlorination indium (InCl_3), a nitric-acid indium, and an indium sulfate, are conventionally used for the applying method, the application liquid of this invention uses a chlorination indium. As for a chlorination indium, what has water of crystallization further is desirable. A chlorination indium has the advantage to which an oxide generation reaction advances at low temperature comparatively.

[0018] Stannous chloride (SnCl_2), a stannic chloride (SnCl_4), sulfuric-acid tin, etc. are mentioned, and, as for an inorganic tin compound, what has water of crystallization is still more desirable like a chlorination indium. InCl_3 SnCl_2 Or SnCl_4 Although wettability with a substrate becomes good, the uniform application of it is attained and a conductive film comes to be obtained as, as for the added solution, the tin concentration in a solute becomes high, a conductive film is not obtained when tin concentration is low.

[0019] the case of the application liquid which added alkyl ether sulfate sodium (tradename K software etc.) as a surfactant although the tin concentration for obtaining a conductive film changed with kinds of surfactant to add -- SnCl_2 a case -- the amount -- $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn})$ -- being shown -- an atomic ratio -- more than 10at% and SnCl_4 a case -- the amount -- Sn15at% -- a conductive film will be obtained if it is more than

[0020] a methanol, ethanol, isopropyl alcohol, etc. are mentioned as water and an alcoholic system, and a solvent is independent in these -- or it can be mixed and used

[0021] A Nonion system surfactant, an anion system surfactant, a cation system surfactant, an amphoteric surface active agent, etc. can be used for the surfactant added in application liquid. As a Nonion system surfactant, polyoxy-alkylene-glycol alkyl ether, polyoxy alkylene glycol, the polyoxy-alkylene-glycol alkylphenyl ether, polyoxyethylene

sorbitan fatty acid ester, a polyoxyalkylene acetylene glycol, a polyoxy-alkylene-glycol alkylamine, alkylolamide, etc. are mentioned, for example.

[0022] As an anion system surfactant, a polyoxyethylene-alkyl-ether sulfate, a sulfo succinic-acid salt, polyoxyalkylene glycol alkyl ether phosphate, etc. are mentioned, for example.

[0023] As a cation system and an amphoteric surface active agent, an alkyl dimethylbenzyl ammonium salt, an alkyl betaine type, an alkylamide betaine type, an amine oxide type, etc. are mentioned, for example. The above-mentioned surfactant is used in one sort or two sorts or more of combination.

[0024] The addition of a surfactant is 0.1 - 10 g/L, and is 0.2 - 5 g/L preferably. At less than 0.1 % of the weight, since the wettability to a substrate does not improve, a uniform film is not made, and when there are few Sn contents of a solute, conductivity is not discovered. On the other hand, even if it uses it more than 10g / L, the improvement in an effect is not expectable. With the other surfactant, in the case of a nonionic surface active agent, the addition density range from which a conductive film is obtained is wide, and the field is narrow, or when there are few Sn contents of a solute, a conductive film is not obtained.

[0025] Thus, DIP coating is carried out by the usual method at a substrate using the obtained application liquid for ITO transparent electric conduction film formation. It applies to a substrate, and after drying, it calcinates and a transparent electric conduction film is formed. As for baking, it is desirable to calcinate in air first, to form an oxide film, to calcinate in the gas which mixed reducing gas (hydrogen, carbon monoxide, etc.) among a low atmosphere of oxygen tension, i.e., a vacuum, to inert gas (inside of pure nitrogen and a pure argon) or inert gas, to return an oxide film slightly next, and to raise conductivity. 400-700 degrees C is [that to be more than the temperature that application liquid decomposes as a burning temperature, and what is necessary is just below the deformation temperature of a substrate] desirable.

[0026] In the formation method of the ITO transparent electric conduction film of this invention, as for the ITO thickness obtained by one DIP coating, it is desirable to be referred to as about 15nm or less, by doing so, most chlorination indiums applied to the substrate are used for oxide formation, and it does not have the membranous fall by evaporation of a chlorination indium.

[0027] A thick film will be obtained if the raising speed at the time of DIP coating is quick. In order to set to about 15nm or less thickness obtained by one DIP coating, it is good to make raising speed into 30 or less cm/min.

[0028] If thickness increases according to the process which carries out two coats, i.e., an application, and baking repeatedly [multiple-times], the volume resistivity of a fall, i.e., membranous quality, will improve. For example, an application and baking among air are repeated 10 times using the application liquid of this invention, and if it heat-treats in the nitrogen gas which contains hydrogen after that, the transparent electric

conduction film of volume-resistivity 3×10^{-4} ohm-cm can be obtained. This is resistivity with about 2 small figures compared with the volume resistivity of the multilayer indicated by the example 2 of above-mentioned JP,55-51737,A.

[0029]

[Example] Although a still more concrete example is given to below and this invention is explained to it, this invention is not limited to these examples.

(Example 1) As a chlorination indium (InCl_3 and $3.5\text{H}_2\text{O}$, a high grade chemical research center, 99.99% of purity), and an inorganic tin compound, the sum total of a metal component dissolved in ethanol 50mL, and stirred stannous chloride (SnCl_2 and $2\text{H}_2\text{O}$, a high grade chemical research center, 99.9% of purity) for 5 hours so that the tin concentration in about 0.1 mol/L and a metal component might become 5at(s)%. the above-mentioned application liquid -- PEPORU BS-184 (polyalkylene glycol system by Toho Chemical Industry Co., Ltd.) -- about -- carried out 2.5 g/L% addition, it was made to mix and dissolve further, and the application liquid for transparent electric conduction film formation was prepared

[0030] The Corning #7059 glass substrate was cleaned ultrasonically for 10 minutes in the cleaning agent (Fruity Chemistry semi coculine 56), and it washed several times by ion exchange water. After that, in the boil acetone, it held for 10 minutes, pulled up, and air-dried. The glass substrate washed in the above-mentioned application liquid was dipped, and it pulled up by raising speed 30 cm/min. After that, by the box furnace (inside of the atmosphere), it calcinated for 30 minutes, and further, to 600 degrees C, it heated at the rate of 10 degrees C/min, and 600 degrees C was held as they were by the tubular furnace (inside of nitrogen) for 1 hour.

[0031] (Example 2) Stannous chloride (tin concentration 5at% in a metal component) was used as an inorganic tin compound, and SORUBON T-80 (polyoxyethylene-sorbitan-fatty-acid-ester system by Toho Chemical Industry Co., Ltd.) was used 3.6 g/L as a surfactant. Others presupposed that it is the same as that of an example 1.

[0032] (Example 3) Peg Norian T-8 (polyalkylene glycol alkyl ether system by Toho Chemical Industry Co., Ltd.) was used 6.2 g/L as a surfactant. Others presupposed that it is the same as that of an example 1.

[0033] (Example 4) Phosphor Norian RD-720 (polyalkylene glycol-alkyl-ether-phosphate system by Toho Chemical Industry Co., Ltd.) was used 1.9 g/L as a surfactant. Others presupposed that it is the same as that of an example 1.

[0034] (Example 5) DIP coating was repeated 4 times. Others presupposed that it is the same as that of an example 1.

[0035] (Example 6) DIP coating was repeated 10 times. Others presupposed that it is the same as that of an example 1.

[0036] (Example 7) DIP coating was repeated 30 times. Others presupposed that it is the same as that of an example 1.

[0037] (Example 1 of comparison) A surfactant was not used. Others presupposed that it

is the same as that of an example 1.

[0038] The result of examples 1-7 and the example 1 of comparison is shown in Table 1. Membranous evaluation was carried out by fluorescence X rays, resistance (four point probe method), and spectral transmittance. In the case of the example 1 of comparison which has not added the surfactant, the application with it was not completed. [bad wettability and] [uniform to a glass substrate] The multilayer was able to be obtained in the examples 5, 6, and 7 which added the surfactant in the example of comparison which does not add a surfactant although the multiple-times application of an application solution was not completed.

[0039]

[Table 1]

[0040] In examples 1-4, the 420-820nm average was about 90%, and the visible light transmittance had it. [of the same grade as the glass substrate] This is considered because thickness is thin (about 15nm or less) and there is little absorption. When small quantity (about 0.7 or more g/L) addition of the surfactant was carried out, wettability improved. In the case of the example 1 using the application liquid with which that the lowest volume resistivity was shown carried out about 2.54 g/l addition of PEPORU BS-184, the volume resistivity after baking-among nitrogen processing was 6.0×10^{-3} ohm-cm.

[0041] (Example 8) 1.1 g/L addition of the K software (principal component : alkyl ether sulfate sodium) was carried out instead of the surfactant of the application liquid of an example 1. The glass substrate washed in the above-mentioned application liquid was dipped, and it pulled up by raising speed 10 cm/min and 28 cm/min. Then, about 600 degrees C was calcinated for 30 minutes at the core-box furnace (inside of the atmosphere). After repeating this application and baking 4 times, by the tubular furnace (inside of nitrogen), to 600 degrees C, it heated at the rate of 10 degrees C/min, and held as it is for 1 hour.

[0042] (Example 9) 3.6 g/L addition of SORUBON T-80 (polyoxyethylene-sorbitan-fatty-acid-ester system by Toho Chemical Industry Co., Ltd.) was carried out instead of the surfactant of an example 8. Others presupposed that it is the same as that of an example 8.

[0043] The number-of-times dependency of an application of the thickness of an example 8 (dashed line) and an example 9 (solid line) is shown in drawing 1 . The thick film was obtained, when thickness was proportional to the number of times of an application in general and its pull-up speed at the time of DIP coating was quick.

[0044] The thickness dependency of the volume resistivity of an example 8 (black dot) and an example 9 (white round head) is shown in drawing 2 . The volume resistivity fell as the number of times of an application increased. Especially, the difference of the 1st

layer and a two-layer eye is remarkable, and by the 1st layer, since this covered with the two-layer eye completely the substrate which it is able to finish covering, it is considered that it became a more uniform film and large conductive improvement was found.

[0045] As a reason to which the volume resistivity decreased by making it a multilayer, it is also considered that crystallinity improves as thickness increases. In the case of the example 8, the conductive film is not obtained by the 1st layer. In the case of the example 9, the film of a 10^{-2} ohm-cm base was obtained by one layer (6-15nm of thickness), and the film of further low resistivity about ohm [baking-among air 2×10^{-3}] and cm was obtained by multilayering.

[0046] In the case where that low resistance was shown most considers as four layer membranes in an example 9, the volume resistivities after heat treatment, among nitrogen were ohm [6.5×10^{-4}] and cm (51.8nm of thickness, an average of 82.3% of visible light transmittances). This value is a top-level value globally as a DIP coating film. The thickness dependency of the visible light transmittance (average of 420-820nm) of the film obtained in the example 9 by drawing 3 is shown. The visible light-transmittance average decreased as thickness increased.

[0047]

[Effect of the Invention] By using the application liquid for transparent electric conduction film formation of this invention, the ITO transparent electric conduction film excellent in the suitable conductivity for manufacture of transparent electrodes, such as a display device and an exoergic resistor, or an infrared cover film and the light-transmission nature in a visible region can be obtained by the DIP coating method easily and comparatively cheaply.

English Abstract of Japanese Unexamined Patent Publication

No. 2002/175733

[Abstract]

[Title of the Invention] Coating solution for forming a
5 transparent, conducting ITO film, and a method for forming
a transparent, conducting film

[Object] Development of a means for forming a
transparent, conducting ITO film with substantially small
volume resistivity, using indium chloride as a starting
10 compound.

[Constitution] A coating solution for forming a
transparent, conducting ITO film according to the dip
coating method, the coating solution being prepared by
dissolving indium chloride and tin (II) or (IV) chloride
15 in water, alcohol, or a water-alcohol mixture, and adding
a surfactant. A non-ionic surfactant is preferable as the
surfactant, and a polyoxyethylene sorbitan fatty acid
ester is particularly preferable. This coating solution
is applied to a substrate according to the dip coating
20 method, and the substrate is then fired, thereby forming
an ITO film on the substrate with a thickness of 15 nm or

less per dip coating. By repeating this method at least twice and forming a multi-layer film, a transparent, conducting ITO film with a very small volume resistivity on the order of $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ can be prepared.

5

